

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062943

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/00

B32B 27/32

B32B 31/04

G02B 5/30

(21)Application number : 2001-258810

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.2001

(72)Inventor : MINAMI KOJI  
SEKINE TOSHIYUKI

## (54) RESIN LAMINATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin laminate having a polarizing function excellent in durability and the stability of optical capacity under a severe using environment.

SOLUTION: A layer of a film (A) comprising an alicyclic structure-containing polymer resin is formed on at least one surface of a polarizing film (B) through a layer (C) of an adhesive containing a polyether type polymer having a silyl group in its terminal or a polyolefinic polymer having a silyl group in its terminal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the layered product of the polarization film (B) which it comes to form in the whole surface at least about the layer of the film (A) which becomes the polyether system polymer or end which has a silyl radical at the end from alicyclic structure content polymer resin through the layer (C) of the adhesives containing the polyolefine system polymer which has a silyl radical.

[Claim 2] The layered product according to claim 1 whose polyether system polymer is polypropylene oxide.

[Claim 3] The layered product according to claim 1 or 2 whose silyl radical is what has an alkyl group or an alkoxy group as a substituent.

[Claim 4] The manufacture approach of the layered product which applies the adhesives containing the polyolefine system polymer which has a silyl radical to the polyether system polymer or the end which has a silyl radical at the end, carries out an adhesives spreading side subsequently to the inside to either [ at least ] the film (A) which consists of alicyclic structure content polymer resin, or the polarization film (B), and includes lamination and the process which carries out stoving further in it for said film (A) and polarization film (B).

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to a still more detailed layered product suitable as a polarization film, and its manufacture approach about the layered product which pasted up the layer which consists of alicyclic structure content polymer resin on the polarization film, and its manufacture approach.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The polarization film is used for extensive fields, such as sunglasses, a filter for camera, sport goggles, the globe for lighting, the anti-dazzle headlight for automobiles, protection-from-light window glass, a quantity of light compensation filter, a fluorescence display contra star, a transmittancy continuation change plate, and a polarization film for microscopes, taking advantage of many functions, such as reflected light removal and optical lock nature. Recently, it is used for a liquid crystal display (LCD), and a close-up of the functionality is taken. Generally the liquid crystal display consists of the liquid crystal display component, a polarization film, a phase contrast film, a back light, etc. A polarization film consists of polarization film of the thin film mold which has a polarization function, and a protective layer for securing the endurance and the mechanical strength of this polarization film, and the laminating of the protective layer which becomes both sides of the polarization film from various films is carried out by adhesives. As a protective layer, the solution flow casting film of the good cellulose triacetate (the following, TAC, and brief sketch) of low form birefringence and appearance nature is mainly used. It is reported by by carrying out a laminating to the polarization film instead of TAC recently by making a thermoplastic saturation norbornene system resin sheet into a protective layer that the polarization film excellent in moisture resistance, physical reinforcement, thermal resistance, transparency, low form birefringence, etc. is obtained. As the laminating approach, after sticking the polarization film and a thermoplastic saturation norbornene system resin sheet with an acrylic binder, the approach of pressurizing [ is heated and ] and pasting up is reported (JP,5-212828,A, JP,6-51117,A).

**[0003]** By the way, LCD is spreading through a thin shape and a small notebook computer, a car-navigation system, flat television, etc. quickly, and the endurance in the severe operating environment more than before, the stability of optical-character ability, etc. are required also of the polarization film used there.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The purpose of this invention is to offer the layered product which has the polarization function excellent in the endurance under a severe operating environment, and the stability of optical-character ability.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** this invention persons with the silicone system adhesives which use as a principal component the polyether which has a permutation silyl radical at the end as a result of inquiring wholeheartedly that said technical problem should be solved The laminated film of the polarization film which comes to carry out a laminating to the whole surface at least also sets a thermoplastic saturation norbornene system resin film under harsh environments, such as

a high-humidity/temperature environment, over a long period of time. There were not generating of Hayes by heat, moisture, etc., discoloration, deformation, etc., and it blisters and came to complete this invention for interfacial peeling of each class, or the detailed thing for which generating of a crack etc. is not produced, either based on a header and its knowledge.

[0006] The layer (C) of the adhesives containing the polyolefine system polymer which has a silyl radical in this way. [ which has a silyl radical at the (1) end according to this invention ] [ a polyether system polymer or ] The layered product (3) silyl radical given in (1) the given layered product (2) polyether system polymer of the polarization film (B) which it comes to form in the whole surface at least is polypropylene oxide the layer of the film (A) which consists of alicyclic structure content polymer resin An alkyl group or an alkoxy group on either [ at least ] the film (A) which consists of layered product (4) alicyclic structure content polymer resin (1) which is what it has as a substituent, or given in (2), or the polarization film (B) The adhesives containing the polyolefine system polymer which has a silyl radical are applied to the polyether system polymer or end which has a silyl radical at the end. Subsequently An adhesives spreading side is carried out inside and the manufacture approach of a layered product including lamination and the process which carries out stoving further is offered in said film (A) and polarization film (B), respectively.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The layer of the film (A) which becomes the polyether system polymer or end to which the layered product of this invention has a silyl radical at the end from alicyclic structure content polymer resin through the layer (C) of the adhesives containing the polyolefine system polymer which has a silyl radical is the thing of the polarization film (B) currently formed in the whole surface at least. The layer of a film (A) may be formed in both sides of the polarization film (B).

[0008] Alicyclic structure content polymer resin may contain alicyclic structure in the repeat unit of a polymer, and may have alicyclic structure in any of a principal chain and a side chain. As alicyclic structure, although cycloalkane structure, cycloalkene structure, etc. are mentioned, viewpoints, such as thermal stability, to cycloalkane structure is desirable. The closure layer the carbon atomic number which constitutes alicyclic structure usually excelled [ layer ] preferably that they were 5-15 range more preferably in thermal resistance and flexibility 5-20 pieces 4-30 pieces is obtained. Although the rate of a repeat unit of having the alicyclic structure in alicyclic structure content polymer resin should just be suitably chosen according to the purpose of use, it is 50 % of the weight or more usually 90 % of the weight or more preferably 70% of the weight or more. Thermal resistance falls and is not desirable if there are too few rates of a repeat unit of having the alicyclic structure in alicyclic structure content polymer resin. In addition, the remainders other than the repeat unit which has the alicyclic structure in alicyclic structure content polymer resin are suitably chosen according to the purpose of use.

[0009] As an example of alicyclic structure content polymer resin, (1) norbornene system polymer, the annular olefin system polymer of (2) monocycles, (3) annular conjugated diene system polymer, (4) vinyl alicyclic hydrocarbon polymers, these hydrides, etc. are mentioned. Also in these, the norbornene system polymer hydride from viewpoints, such as thermal resistance and a mechanical strength, a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer, its hydride, etc. are desirable.

[0010] (1) As a norbornene system polymer used for norbornene system polymer this invention, the addition polymer of the ring-opening-polymerization object of a norbornene system monomer, the ring breakage copolymers of a norbornene system monomer, this, and the monomer of others in which ring breakage copolymerization is possible, these hydrides, and a norbornene system monomer, the addition copolymer of a norbornene system monomer, this, and the monomer of others which can be copolymerized, etc. are mentioned. Also in these, the ring-opening-polymerization object hydride of viewpoints, such as thermal resistance and a mechanical strength, to a norbornene system monomer is the most desirable.

[0011] As a norbornene system monomer, a bicyclo [2.2.1]-hept-2-en (trivial name: norbornene) and its derivative (what has a substituent to a ring), Tricyclo [4.3.12, 5.01, the 6]-deca -3, 7- diene (trivial name dicyclopentadiene), and its derivative, Tetracyclo [7.4.110, 13.01, 9.02, 7]-

trideca-2,4, and 6-11-tetraene (1,4-methano-trivial name methano tetrahydro fluorene called 1,4,4a, and 9a-tetrahydro fluorene) and its derivative, Tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en (trivial name: tetracyclo dodecen), its derivative, etc. are mentioned. As a substituent, an alkyl group, an alkylene group, a vinyl group, an alkoxy carbonyl group, etc. can be illustrated, and the above-mentioned norbornene system monomer may have two or more sorts of these. Specifically, 8-methoxycarbonyl group-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, 8-methyl-8-methoxycarbonyl-tetracyclo [4.4.12, 5.17, a 10.0]-dodeca-3-en, etc. are mentioned. These norbornene system monomers are independent, respectively, or are used combining two or more sorts.

[0012] Under existence of a well-known ring-opening-polymerization catalyst, the ring-opening-polymerization object of these norbornene system monomer or the ring breakage copolymer of a norbornene system monomer, this, and the monomer of others in which ring breakage copolymerization is possible can carry out the polymerization of the monomer component, and can obtain it. The catalyst which consists of the halogenide of metals, such as a catalyst which consists of the halogenide of metals, such as a ruthenium and an osmium, a nitrate or an acetylacetonate compound, and a reducing agent or titanium, a zirconium, a tungsten, and molybdenum, or an acetylacetonate compound, and an organoaluminum compound as a ring-opening-polymerization catalyst, for example can be used. As a norbornene system monomer and a monomer of others in which ring breakage copolymerization is possible, the annular olefin system monomer of monocycles, such as a cyclohexene, a cyclo heptene, and cyclooctane, etc. can be mentioned, for example.

[0013] The ring-opening-polymerization object hydride of a norbornene system monomer can usually add the well-known hydrogenation catalyst which contains transition metals, such as nickel and palladium, in the polymerization solution of the above-mentioned ring-opening-polymerization object, and can acquire it by hydrogenating a carbon-carbon unsaturated bond.

[0014] The addition polymer of a norbornene system monomer or the addition (\*\*) polymer of a norbornene system monomer, this, and the monomer of others which can be copolymerized can carry out the polymerization (\*\*) of these monomers using the catalyst which consists of a well-known addition polymerization catalyst, for example, titanium, a zirconium or a vanadium compound, and an organoaluminum compound, and can be obtained.

[0015] As a norbornene system monomer and a monomer of others which can be copolymerized For example, ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-decene, 1-hexa decene, The alpha olefin of the carbon numbers 2-20, such as 1-octadecene and 1-ray KOLEN, And these derivatives; Cyclobutene, cyclopentene, a cyclohexene, Cyclooctane, 3a, 5 and 6, 7a-tetrahydro - Cycloolefins, such as a 4 and 7-methano-1H-indene, And these derivatives; nonconjugated diene [, such as 1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1, and 7-OKUTA diene, ]; etc. is used. Also in these, an alpha olefin, especially ethylene are desirable.

[0016] These norbornene system monomers and the monomer of others which can be copolymerized are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. the structural unit of the monomer origin of others in which the structural unit of the norbornene system monomer origin in an addition copolymer and copolymerization are possible when carrying out addition copolymerization of a norbornene system monomer, this, and the monomer of others which can be copolymerized -- comparatively -- a weight ratio -- usually -- 30:70-99:1 -- desirable -- 50:50-97:3 -- it is suitably chosen so that it may become the range of 70:30-95:5 more preferably.

[0017] (2) As an annular olefin system polymer of the annular olefin system polymer monocycle of a monocycle, the addition polymer of the annular olefin system monomer of monocycles, such as a cyclohexene, a cyclo heptene, and cyclooctane, can be used, for example.

[0018] (3) As an annular conjugated diene system polymer annular conjugated diene system polymer, it is 1 and 2-, or 1 and 4 about annular conjugated diene system monomers, such as a cyclopentadiene and cyclohexadiene, for example. - The polymer which carried out addition polymerization, its hydride, etc. can be used.

[0019] Although the molecular weight of the norbornene system polymer used by this invention,

the annular olefin system polymer of a monocycle, or an annular conjugated diene system polymer is suitably chosen according to the purpose of use. It is the weight average molecular weight of the polyisoprene measured with the gel permeation chromatography of a cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve), or polystyrene conversion. 5,000–500,000 — 8,000–200,000, and when it is the range of 10,000–100,000 more preferably, the mechanical strength and fabrication nature of a Plastic solid balance highly, and are preferably suitable. [ usually, ]

[0020] (4) As a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer vinyl alicyclic hydrocarbon polymer, hydride [ of the ring part of the polymer of vinyl aromatic series system monomers, such as a polymer of vinyl alicyclic hydrocarbon system monomers, such as a vinyl cyclohexene and a vinyl cyclohexane, and its hydride; styrene, and alpha methyl styrene ]; etc. can be used, for example. In this case, you may be copolymers, such as a random copolymer of a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer, a vinyl aromatic series system monomer, and these monomers and other monomers which can be copolymerized, and a block copolymer, and a hydride of those. as a block copolymer — a jib — a lock, a triblock or the multi-block beyond it, an inclination block copolymer, etc. are mentioned, and there is especially no limit.

[0021] the weight average molecular weight of the polyisoprene measured with the gel permeation chromatography of a cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve) although the molecular weight of the vinyl alicyclic hydrocarbon polymer used by this invention was suitably chosen according to the purpose of use, or polystyrene conversion — it is — usually — 10,000–300,000 — 15,000–250,000, and when it is the range of 20,000–200,000 more preferably, the mechanical strength and fabrication nature of a Plastic solid balance highly, and are preferably suitable.

[0022] although the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the alicyclic structure content polymer resin used by this invention should just be suitably chosen according to the purpose of use — usually — 100 degrees C – 250 degrees C 80 degrees C or more are the range of 120 degrees C – 200 degrees C more preferably. In this range, thermal resistance and fabrication nature balance highly and are suitable.

[0023] In this invention, the above-mentioned alicyclic structure content polymer resin can be fabricated, and a film (A) can be obtained. Both for example, the heating melting fabricating method and the solution casting method can use the shaping approach of a film (A). Also in these approaches, although the heating melting fabricating method can be classified into an extrusion-molding method, a press-forming method, an inflation-molding method, an injection-molding method, a blow molding method, the extension fabricating method, etc. at a detail, in order to obtain the film excellent in a mechanical strength, surface precision, etc., an extrusion-molding method, an inflation-molding method, and its press-forming method are desirable, and it is still more desirable. [ of an extrusion-molding method ] the case where it is based on the heating melting fabricating method although a process condition is suitably chosen by the purpose of use or the shaping approach — a cylinder temperature — usually — 200–350-degree C 150–400 degrees C are more preferably set up suitably in 230–330 degrees C. If resin temperature is too low, a fluidity will get worse, HIKE and a strain are produced on a film, and if resin temperature is too high, the void and silver streak by the pyrolysis of resin will occur, or there is a possibility that poor shaping of a film yellowing may be generated. The range of 20–200 micrometers of thickness of a film (A) is 10–300 micrometers usually 30–100 micrometers more preferably.

[0024] The adhesives used for adhesives this invention contain the polyolefine system polymer which has a silyl radical at the polyether system polymer or end which has a silyl radical at the end. Although a polyether system polymer is usable if it is a polymer which has ether linkage in a principal chain, in this invention, the thing containing the repeat unit acquired by carrying out the polymerization of the alkylene oxide, such as ethyleneoxide and propylene oxide, is desirable. Although this polymer may contain epichlorohydrin, allyl glycidyl ether, etc. as a copolymerization component, specifically, it is most desirable to use polyalkylene oxide, such as a copolymer of polyethylene oxide, polypropylene oxide, ethyleneoxide, and propylene oxide. As for a polyolefine system polymer, specifically, it is desirable to use the polymer of chain-like olefins, such as

ethylene, a propylene, and an isobutylene. Although a polymer or oligomer is sufficient as it, even if an above-mentioned polyether system polymer or an above-mentioned polyolefine system polymer does not contain a solvent, its liquefied thing is more desirable in ordinary temperature. In such a thing, the polypropylene oxide from viewpoints, such as bond strength and endurance, and especially isobutylene oligomer are desirable.

[0025] Although a polyether system polymer or a polyolefine system polymer needs to have a silyl radical at the at least 1 end, what has a silyl radical at all the ends is more desirable. As a silyl radical, what has an alkyl group or an alkoxy group as a substituent is desirable. The thing of 1 or 2 has [ an alkyl group or an alkoxy group ] a desirable carbon number. As a concrete example of a silyl radical, a trimethylsilyl radical, a triethyl silyl radical, Trialkylsilyl groups, such as a dimethyl ethyl silyl radical and a diethyl methyl silyl radical; A trimethoxysilyl radical, Thoria RUKOKISHI silyl radicals, such as a triethoxy silyl radical, a dimethoxy ethoxy silyl radical, and a diethoxy methoxy silyl radical; A dimethoxymethyl silyl radical, Although alkyl alkoxy silyl radicals, such as a dimethoxy ethyl silyl radical, a diethoxymethylsilyl radical, a diethoxy ethyl silyl radical, a dimethyl methoxy silyl radical, a dimethylethoxy silyl radical, a diethyl methoxy silyl radical, and a diethyl ethoxy silyl radical, etc. are mentioned From a viewpoint of reactivity and stability, an alkyl alkoxy silyl radical is desirable, a dialkoxy alkyl silyl radical is more desirable, and a dimethoxymethyl silyl radical is the most desirable. the molecular weight of these polyethers system polymer and an olefin system polymer -- number average molecular weight (Mn) -- desirable -- 1,000-100,000 -- more -- desirable -- 2,000-50,000 -- it is 3,000-30,000 still more preferably. When Mn is in the above-mentioned range, it excels in the viscosity of adhesives, and the reinforcement of a glue line layer. As for the viscosity of the above-mentioned polyether system polymer and an olefin system polymer, it is desirable that it is in the range of 1-100Pa and s at 23 degrees C.

[0026] The adhesives used for this invention have a desirable thing containing the curing catalyst (curing agent) in which the silyl radicals of these polymers are made to react to, and siloxane association may be made to form in addition to the above-mentioned polyether system polymer or a polyolefine system polymer. As a curing agent, although there are various kinds of things, such as a platinum system, a tin system, and a bismuth system, a tin system curing agent is desirable from points, such as compatibility with an olefin system polymer, a cure rate, and labile, especially. As a tin system curing agent, stannous octoate, dibutyltin dioctoate, Dibutyl tin dioleoyl malate, dibutyl tin dibutyl maleate, a dibutyl tin JIRAU rate, 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl -1, 3-dilauryl oxy-carbonyl-distannoxane, Dibutyl tin diacetate, dibutyl tin diacetyl acetonato, dibutyl tin BISUTORI ethoxy silicate, Dibutyl tin distearate, a dioctyl tin JIRAU rate, dioctyl tin diacetate, dioctyl tin JIBASATETO, dibutyl tin G 2-ethylhexanoate, and dibutyl tin oxide are mentioned. the amount of a curing agent -- the polyether system polymer or olefin system polymer 100 weight section -- receiving -- desirable -- 0.2 - 10 weight section -- more -- desirable -- 0.5 - 5 weight section -- it is 0.5 - 3 weight section still more preferably.

[0027] Moreover, the adhesives used for this invention can raise the reinforcement of a glue line etc. by containing further what is generally used as a curing agent the prepolymer of hardening mold resin, such as a hardening mold epoxy resin and hardening mold acrylic resin, and for these prepolymers. these amounts -- the polyether system polymer or olefin system polymer 100 weight section -- receiving -- a prepolymer -- desirable -- 2 - 50 weight section -- more -- desirable -- 10 - 40 weight section -- it is -- a curing agent -- desirable -- 1 - 30 weight section -- it is 5 - 20 weight section more preferably.

[0028] Adhesives may be diluted and used with a solvent, in order to control the viscosity at the time of spreading on a film, the thickness of a paint film, etc. As a solvent used for dilution, aromatic hydrocarbon compounds, such as ester; toluene, such as alicycle group hydrocarbon compound; ethyl acetate, such as ketones; cyclopentanes, such as alcohols; acetones, such as isopropyl alcohol and isobutyl alcohol, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, and a cyclohexane, and butyl acetate, and a xylene, etc. are mentioned. These solvents may be independent, it may be used combining two or more sorts, or any are sufficient, and a mixed ratio, a dilution scale factor, etc. are suitably chosen by the class and the adhesion approach of a base material.

[0029] The adhesives used for this invention may contain the additive generally blended in adhesives, such as reactant diluents, such as bulking agents, such as a calcium carbonate and titanium oxide, and an acrylic (meta) monomer, a plasticizer, a surface active agent (leveling agent), an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an anti-oxidant, a dehydrating agent, an adhesives grant agent, pot-life extension agents (an acetylacetone, a methanol, alt.methyl acetate, etc.), and a HAJIKI amelioration agent, in addition to the above.

[0030] Although the above-mentioned adhesives are made into what is hardened with the moisture in air in ordinary temperature, the thing to harden with heating according to the class of curing agent etc., it is desirable to use it by making it the 2 liquid type divided into the base resin (A liquid) containing an olefin system polymer and the assistant (B liquid) containing a curing agent from a viewpoint of preservation stability.

[0031] The polarization film (B) used for polarization film (B) this invention will not be limited especially if it has a function as a polarizer. For example, polyvinyl alcohol (PVA) and iodine system polarization film, color system polarization film that carried out adsorption orientation of the dichromatic dye to the PVA system film, Carry out induction of the dehydration from a PVA system film, or moreover, by the demineralization acid reaction of a polyvinyl chloride film. Although the polarization film which has dichromatic dye is mentioned to the front face and/or the interior of the polyene system polarization film in which the polyene was made to form, and the PVA system film which becomes intramolecular from the denaturation PVA containing a cation radical, viewpoints, such as the endurance of the polarization film, to PVA and the iodine system polarization film are desirable. Especially the manufacture approach of the polarization film is not limited, either. For example, the approach that the approach of printing the dichromatic dye after extension etc. is well-known is mentioned in the approach of making \*\*PVA system film adsorbing the iodine ion after extension, the approach of extending \*\*PVA system film after dyeing by dichromatic dye, the method of dyeing \*\*PVA system film by the dichromatic dye after extension, the approach of extending after printing \*\* dichromatic dye on a PVA system film, and \*\*PVA system film. For example, more, in a detail, the approach of \*\* dissolves iodine in a potassium iodide solution, makes iodine ion, makes this ion stick to a PVA film, is extended, subsequently to a boric-acid water solution, is immersed at 30-40 degrees C whenever [ bath temperature ] 1 to 4% in it, and manufactures the polarization film in it. \*\* More, an approach carries out boric-acid processing of the PVA film similarly, subsequently to 1 shaft orientations, extends it about 3 to 7 times, is immersed in 0.05 - 5% of dichromatic dye water solution at 30-40 degrees C whenever [ bath temperature ], makes a color stick to a detail, dries and carries out heat setting at 80-100 degrees C to it, and manufactures the polarization film in it.

[0032] In this invention, the above-mentioned adhesives are applied to either [ at least ] the film (A) which consists of alicyclic structure content polymer resin, or the polarization film (B), subsequently to the inside, an adhesives spreading side can be carried out and a layered product can be obtained for said film (A) and polarization film (B) lamination and by carrying out stoving further. Said adhesives may be applied to both a film (A) and the polarization film (B). Moreover, a film (A) may be pasted up on both sides of the polarization film (B), and said adhesives may be applied to both sides of the polarization film in that case. Adhesives (a solvent may also be included) are applied to either a film (A) or the polarization film (B) at least. concrete -- (1) -- Before adhesives dry, a film (A) and the polarization film (B) Lamination, Adhesives (a solvent may also be included) are applied to either a film (A) or the polarization film (B) at least. the approach of making dry adhesives (and accepting the need hardening), and pasting up, and (2) -- After changing a glue line into a semi-hardening condition (the condition currently dried although not hardened: the so-called B stage condition), approaches, such as an approach (the so-called precoat approach) of stiffening lamination and adhesives and pasting up a film (A) and the polarization film (B), can be used.

[0033] When adhesives carry out room temperature setting of the approach of (1) with moisture and it hardens with heating, it can be used, and the approach of (2) can be used when adhesives harden with heating. Drying temperature of adhesives, curing temperature, each time amount, etc. are made into the optimal range according to the class of curing agent etc. Moreover, after



sticking a film (A) and the polarization film (B), it is desirable by putting a pressure to control the thickness of a glue line.

[0034] Since the layered product of this invention obtained by the above-mentioned approach has a polarization function, it can be used for extensive fields, such as sunglasses, a filter for camera, sport goggles, the globe for lighting, the anti-dazzle headlight for automobiles, protection-from-light window glass, a quantity of light compensation filter, a fluorescence display contra star, a transmittancy continuation change plate, and a polarization film for microscopes, for example. Furthermore, since it excels in optical-character ability and endurance, the layered product of this invention can be used especially suitable for the polarization film of a liquid crystal display (LCD), and a polarizing plate.

[0035]

[Example] Although the example of manufacture, an example, and the example of a comparison are given and this invention is explained more concretely hereafter, the range of this invention is not limited to these examples. In these examples, the [section] is weight criteria, as long as there is no notice especially. Moreover, the measuring method of various physical properties is as follows.

[0036] (1) Glass transition temperature ( $T_g$ ) was measured with the differential scanning calorimeter (DSC law).

(2) Especially molecular weight was measured as a polyisoprene reduced property measured with the gel permeation chromatography (GPC) which uses a cyclohexane as a solvent, unless it indicated.

(3) The following approaches estimated optical-character ability. After performing five kinds of following reliability trials altogether one by one about the test piece (laminated film) on which the film of alicyclic structure content polymer resin and the PVA film by which dyeing processing is not carried out were pasted up with adhesives, appearance viewing observation was carried out and existence, such as the transparency of a laminated film, generating of Hayes, and coloring, etc. was evaluated.

\*\* elevated-temperature trial: -- 1: of 80 degrees C, 50% of humidity, and the degree \*\*\*\*\* of 500 hour \*\* high-humidity/temperature -- at the temperature of 60 degrees C, the humidity of 90%, 2:temperature of 80 degrees C of the degree \*\*\*\*\* of 500 hour \*\* high-humidity/temperature, 90% of humidity, 100 hour \*\* low-temperature-test:-30 degree C, the humidity of 10%, the 500 hour \*\* water resistant test:temperature of 80 degrees C, and 90% of humidity, carry wet tissue on a laminated film and leave it for 30 minutes.

(4) Endurance observed the laminated film which performed the reliability trial altogether one by one by (3) with the optical microscope, and observed and evaluated whether there would be any poor interface, such as exfoliation and bulging, in the interface of a glue line and both films.

[0037] [Example 1 of manufacture] Keeping at 45 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, after putting the 1-hexene 0.82 section, the dibutyl ether 0.15 section, and the triisobutylaluminum 0.30 section into a reactor at a room temperature at the cyclohexane 500 section which dehydrated and mixing 8-methyl-tetracyclo [4. Over 2 hours, it added continuously and the polymerization of 4.0.12, 5.17, the 10]-dodeca-3-en (following, MTD, and brief sketch) 200 section, and the tungsten hexachloride (0.7% toluene solution) 40 section was carried out. The butyl-glycidyl-ether 1.06 section and the isopropyl alcohol 0.52 section were added to the polymerization solution, the polymerization catalyst was inactivated, and the polymerization reaction was stopped.

[0038] Subsequently, to the reaction solution 100 section containing the acquired ring-opening-polymerization object, the cyclohexane 270 section was added, the nickel-alumina catalyst (JGC chemistry company make) 5 section was further added as a hydrogenation catalyst, after warming to the temperature of 200 degrees C, having pressurized 5MPa(s) by hydrogen and agitating, it was made to react for 4 hours and the reaction solution which contains an MTD ring-opening-polymerization object hydrogenation polymer 20% was obtained. After filtration removed a hydrogenation catalyst, it added in the solution which was able to be obtained, respectively and the elasticity polymer (Kuraray Co., Ltd. make; SEPUTON 2002) and the anti-oxidant (made in Tiba Speciality Chemicals; IRUGA NOx 1010) were dissolved in it (all are the 0.1

sections per polymer 100 section). Subsequently, removing the volatile component of the cyclohexane which is a solvent, and others from a solution using a cylindrical concentration oven (Hitachi make), in the state of melting, it extruded in the shape of a strand, and the hydrogenation polymer was pelletized after cooling and collected from the extruder. The weight average molecular weight (Mw) of this ring-opening-polymerization object hydride was [ Tg of 35,000 and the rate of hydrogenation ] 134 degrees C 99.9%.

[0039] [Example 1] After drying the pellet obtained in the example 1 of manufacture at 70 degrees C for 2 hours using the air forced oven which circulated air and removing moisture, the T-die type film melting extrusion-molding machine which has the resin melting kneading machine equipped with the screw of 65mmphi was used, and extrusion molding of the film with a thickness of 50 micrometers was carried out in the process condition with a melting resin temperature [ of 220 degrees C ], and a width of face [ of a T die ] of 300mm. The obtained film is cut in the 300mm of the die-length directions. The adhesives containing the both-ends methyl dimethoxy silyl denaturation polypropylene oxide (SAIRIRU SAT 200: Kaneka make) 100 section and the curing agent (neo SUTAN U-220: dibutyl tin acetate : day product made from east chemistry) 2 section are applied by the bar coating machine. Subsequently After carrying out the laminating of the PVA oriented film which is not dyed [ with a thickness of 100 micrometers ] with the same size and being stuck by pressure with a roll on the adhesives spreading side of the above-mentioned film, stoving was carried out in 80 degrees C and 10 minutes, and both films were pasted up. The thickness of a glue line was 5 micrometers. It evaluated by performing the above-mentioned reliability trial about the obtained laminated film. A result is indicated to Table 1.

[0040] [Example 2] The laminated film was manufactured and evaluated like the example 1 as adhesives except having used the adhesives of both-ends methyl dimethoxy silyl denaturation polypropylene oxide which contain the acrylic denaturation object (SAIRIRU MA 440: Kaneka make) 100 section and the curing agent (neo SUTAN U-220: dibutyl tin acetate : day product made from east chemistry) 2 section in part. A result is indicated to Table 1.

[0041] [Example 1 of a comparison] The adhesives (the Cemedine Co., Ltd. make, super X) which use mixture of silicone resin and an epoxy resin as a principal component are applied to the film obtained by the same approach as an example 1 at 20 micrometers in thickness using a bar coating machine. Subsequently After sticking said film on one side of the same PVA film as what was used in the example 1 through the above-mentioned glue line and being stuck to it by pressure with a roll, stoving was carried out for 10 minutes and 80 degrees C of both films were pasted up. It evaluated like the example 1. The result was indicated to Table 1.

[0042]

[Table 1]

	樹脂	接着剤主成分	光学性能	耐久性
実施例 1	ノルボルネン 系重合体	両末端メチルジメトキシ変性 ポリプロピレンオキシド	透明性良好、 ヘイズ・着色なし	界面の変化 なし
実施例 2	同上	両末端メチルジメトキシ変性 ポリプロピレンオキシドの一 部アクリル変性物	同上	同上
比較例 1	ノルボルネン 系重合体	シリコン樹脂/エポキシ樹脂 混合物	接着層が僅かに、 ヘイズ有り	界面に僅かに 膨れ発生

[0043] As mentioned above, according to Table 1, the laminated film (an example 1 and example 2) of this invention on which the film (A) and polarization film (B) of a norbornene system polymer were pasted up using the adhesives which contain in an end the polypropylene oxide system polymer which has a silyl radical has good transparency. There are not Hayes, coloring, etc. and it compares with having not produced any change in the interface of a film (A) and the polarization film (B), and a glue line, either. The film (A) of a norbornene system polymer, and the laminated film (example 1 of a comparison) on which the polarization film (B) was pasted up using other adhesives Hayes occurred slightly into the part of a glue line, and bulging occurred slightly in the interface of a film (A) and the polarization film (B), and a glue line, and the interface of a glue line and the polarization film (B).

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, the layered product [ excellent in the endurance under a severe operating environment and the stability of optical-character ability ] suitable as a polarization film can be obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62943

(P2003-62943A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
B 3 2 B 27/00	1 0 3	B 3 2 B 27/00	1 0 3	2 H 0 4 9
27/32		27/32	Z	4 F 1 0 0
31/04		31/04		
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-258810(P2001-258810)

(22) 出願日 平成13年8月28日(2001.8.28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 関根 利幸

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】 過酷な使用環境下での耐久性、及び光学性能の安定性に優れた偏光機能を有する積層体を提供すること。

【解決手段】 末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤の層(C)を介して、脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム(A)の層を偏光膜(B)の少なくとも一面に形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤の層（C）を介して、脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム（A）の層を、偏光膜（B）の少なくとも一面に形成してなる積層体。

【請求項2】 ポリエーテル系重合体がポリプロピレンオキシドである請求項1記載の積層体。

【請求項3】 シリル基が、アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有するものである請求項1又は2記載の積層体。

【請求項4】 脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム（A）及び偏光膜（B）の少なくとも一方に、末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤を塗布し、次いで、接着剤塗布面を内側にして前記フィルム（A）と偏光膜（B）とを貼り合わせ、更に加熱乾燥する工程を含む積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏光膜に脂環式構造含有重合体樹脂からなる層を接着した積層体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは偏光フィルムとして好適な積層体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】偏光フィルムは、反射光除去、光ロッキング等の諸機能を活かし、例えば、サングラス、カメラ用フィルター、スポーツゴーグル、照明用グローブ、自動車用防眩ヘッドライト、遮光ウィンドウガラス、光量調整フィルター、蛍光表示コントラスター、透光度連続変化板、顕微鏡用偏光フィルム等の広範な分野に利用されている。最近では、液晶ディスプレイ（LCD）に使用され、その機能性がクローズアップされている。液晶ディスプレイは、一般に、液晶表示素子、偏光フィルム、位相差フィルム、及びバックライトなどで構成されている。偏光フィルムは、偏光機能を有する薄膜型の偏光膜と、該偏光膜の耐久性や機械的強度を確保するための保護層とから構成され、偏光膜の両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層されている。保護層としては、低複屈折性と外観性との良好なセルローストリアセテート（以下、TACと略記）の溶液流延フィルムが主として使用されている。最近、TACの代りに熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として偏光膜に積層することにより、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性、低複屈折性などに優れた偏光フィルムが得られることが報告されている。積層方法としては、偏光膜と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートとをアクリル系粘着剤で貼り合わせた後、加熱、加圧して接着する方法が報告されている（特開平5-212828号公報、特開平6-51117号公報）。

【0003】ところで、LCDは、薄型・小型ノートパソコン、カーナビゲーションシステム、フラットテレビ等に急速に普及しつつあり、そこに用いられる偏光フィルムにも、従来以上の過酷な使用環境における耐久性、光学性能の安定性等が要求されるようになってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、過酷な使用環境下での耐久性及び光学性能の安定性に優れた偏光機能を有する積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、末端に置換シリル基を有するポリエーテルを主成分とするシリコン系接着剤により、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを偏光膜の少なくとも一面に積層してなる積層フィルムが、長期高温高湿環境等の過酷な環境下においても、熱や水分などによるヘイズの発生、変色、変形等が無く、各層の界面剥離や微細な膨れ、クラック等の発生も生じないことを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、

（1）末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤の層（C）を介して、脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム（A）の層を、偏光膜（B）の少なくとも一面に形成してなる積層体

（2）ポリエーテル系重合体がポリプロピレンオキシドである（1）記載の積層体

（3）シリル基が、アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有するものである（1）又は（2）記載の積層体

（4）脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム

（A）及び偏光膜（B）の少なくとも一方に、末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤を塗布し、次いで、接着剤塗布面を内側にして前記フィルム（A）と偏光膜（B）とを貼り合わせ、更に加熱乾燥する工程を含む積層体の製造方法がそれぞれ提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の積層体は、末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する接着剤の層（C）を介して、脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム（A）の層が偏光膜（B）の少なくとも一面に形成されているものである。フィルム（A）の層は、偏光膜（B）の両面に形成されていてもよい。

【0008】脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体の繰返し単位中に脂環式構造を含有するものであり、主鎖及び側鎖のいずれに脂環式構造を有していてもよい。脂

環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げられるが、熱安定性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であると、耐熱性及び柔軟性に優れた封止層が得られる。脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと耐熱性が低下し好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0009】脂環式構造含有重合体樹脂の具体例としては、(1)ノルボルネン系重合体、(2)単環の環状オレフィン系重合体、(3)環状共役ジエン系重合体、(4)ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系重合体水素化合物、ビニル脂環式炭化水素重合体及びその水素化合物などが好ましい。

【0010】(1)ノルボルネン系重合体  
本発明に用いるノルボルネン系重合体としては、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、これらの水素化合物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとの付加共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素化合物が最も好ましい。

【0011】ノルボルネン系モノマーとしては、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)及びその誘導体(環に置換基を有するもの)、トリシクロ〔4.3.1<sup>2.5</sup>.0<sup>1.6</sup>〕-デカー-3,7-ジエン(慣用名ジシクロペンタジエン)及びその誘導体、テトラシクロ〔7.4.1<sup>10.13</sup>.0<sup>1.9</sup>.0<sup>2.7</sup>〕-トリデカー-2,4,6-11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう:慣用名メタノテトラヒドロフルオレン)及びその誘導体、テトラシクロ〔4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0〕-ドデカー-3-エン(慣用名:テトラシクロドデセン)及びその誘導体、などが挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルキレン基、ビニル基、アルコキシカルボニル基などが例示でき、上記ノルボルネン系モノマーは、これらを2種以上有していてもよい。具体的には、8-メトキシカルボニル基-テトラシクロ〔4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0〕-ドデカー-3-エン、8-メチル-8-メトキシカル

ボニル-テトラシクロ〔4.4.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>.0〕-ドデカー-3-エンなどが挙げられる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0012】これらノルボルネン系モノマーの開環重合体、またはノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体は、モノマー成分を、公知の開環重合触媒の存在下で重合して得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化合物と、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物、及び還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化合物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体などを挙げることができる。

【0013】ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素化合物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより得ることができる。

【0014】ノルボルネン系モノマーの付加重合体、またはノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとの付加(共)重合体は、これらのモノマーを、公知の付加重重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて(共)重合させて得ることができる。

【0015】ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィン、及びこれらの誘導体;シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、及びこれらの誘導体;1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン;などが用いられる。これらの中でも、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンが好ましい。

【0016】これらの、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重合体中のノル

ボルネン系モノマー由来の構造単位と共重合可能なその他のモノマー由来の構造単位との割合が、重量比で通常30:70~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは70:30~95:5の範囲となるように適宜選択される。

【0017】(2) 単環の環状オレフィン系重合体  
単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

【0018】(3) 環状共役ジエン系重合体  
環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-または1, 4-付加重合した重合体及びその水素化物などを用いることができる。

【0019】本発明で使用されるノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体又は環状共役ジエン系重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0020】(4) ビニル脂環式炭化水素重合体  
ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素化物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素化物；などを用いることができる。この場合、ビニル脂環式炭化水素重合体やビニル芳香族系単量体と、これらの単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体及びその水素化物であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体などが挙げられ、特に制限はない。

【0021】本発明で使用されるビニル脂環式炭化水素重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常10,000~300,000、好ましくは15,000~250,000、より好ましくは20,000~200,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0022】本発明で使用される脂環式構造含有重合体

樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常、80℃以上、好ましくは100℃~250℃、より好ましくは120℃~200℃の範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性が高度にバランスされ好適である。

【0023】本発明においては、上記の脂環式構造含有重合体樹脂を成形してフィルム(A)を得ることができる。フィルム(A)の成形方法は、例えば、加熱熔融成形法、溶液流延法のいずれも用いることができる。加熱熔融成形法は、さらに詳細に、押し出し成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類できるが、これらの方法の中でも、機械的強度、表面精度等に優れたフィルムを得るためには、押し出し成形法、インフレーション成形法、及びプレス成形法が好ましく、押し出し成形法が最も好ましい。成形条件は、使用目的や成形方法により適宜選択されるが、加熱熔融成形法による場合は、シリンダー温度が、通常、150~400℃、好ましくは200~350℃、より好ましくは230~330℃の範囲で適宜設定される。樹脂温度が過度に低いと流動性が悪化し、フィルムにヒケやひずみを生じ、樹脂温度が過度に高いと樹脂の熱分解によるボイドやシルバーストリークが発生したり、フィルムが黄変するなどの成形不良が発生するおそれがある。フィルム(A)の厚みは、通常10~300 $\mu$ m、好ましくは20~200 $\mu$ m、より好ましくは30~100 $\mu$ mの範囲である。

#### 【0024】接着剤

本発明に用いる接着剤は、末端にシリル基を有するポリエーテル系重合体又は末端にシリル基を有するポリオレフィン系重合体を含有する。ポリエーテル系重合体は、主鎖内にエーテル結合を有する重合体であれば使用可能であるが、本発明においては、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを重合して得られる繰返し単位を含有するものが好ましい。該重合体は、エピクロルヒドリンやアリルグリシジルエーテルなどを共重合成分として含有していてもよいが、具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体などのポリアルキレンオキサイドを用いるのが最も好ましい。ポリオレフィン系重合体は、具体的には、エチレン、プロピレン、イソブチレン、などの鎖状オレフィンの重合体を用いるのが好ましい。上記のポリエーテル系重合体又はポリオレフィン系重合体は、ポリマーでもオリゴマーでもよいが、溶剤を含まなくても常温で液状であるものがより好ましい。このようなものの中で、接着強度、耐久性等の観点から、ポリプロピレンオキサイド、イソブチレンオリゴマーが特に好ましい。

【0025】ポリエーテル系重合体又はポリオレフィン系重合体は、少なくとも一端にシリル基を有すること

が必要であるが、全ての末端にシリル基を有するものがより好ましい。シリル基としては、アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有するものが好ましい。アルキル基又はアルコキシ基は、炭素数が1又は2のものが好ましい。シリル基の具体的な例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジエチルメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシエトキシシリル基、ジエトキシメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジエトキシエチルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基などのアルキルアルコキシシリル基などが挙げられるが、反応性と安定性の観点から、アルキルアルコキシシリル基が好ましく、ジアルコキシアルキルシリル基がより好ましく、ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。これらポリエーテル系重合体及びオレフィン系重合体の分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) が好ましくは1,000~100,000、より好ましくは2,000~50,000、さらに好ましくは3,000~30,000である。 $M_n$ が上記範囲にあるときに、接着剤の粘度、接着層の強度に優れる。上記ポリエーテル系重合体及びオレフィン系重合体の粘度は、23℃にて1~100 Pa・sの範囲にあるのが好ましい。

【0026】本発明に用いる接着剤は、上記のポリエーテル系重合体やポリオレフィン系重合体以外に、これらの重合体のシリル基同士を反応させてシロキサン結合を形成させ得る硬化触媒（硬化剤）を含有するものが好ましい。硬化剤としては、白金系、錫系、ビスマス系等、各種のものがあるが、中でも、錫系硬化剤がオレフィン系重合体との相溶性、硬化速度、反応活性などの点から好ましい。錫系硬化剤としては、スタナスオクトエート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジオレイルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジラウレート、1,1,3,3-テトラブチル-1,3-ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジブチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジバサテート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫オキシドが挙げられる。硬化剤の量は、ポリエーテル系重合体又はオレフィン系重合体100重量部に対し、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部である。

【0027】また、本発明に用いる接着剤は、硬化型エポキシ樹脂や硬化型アクリル樹脂などの硬化型樹脂のプレポリマー、及び、これらのプレポリマー用の硬化剤と

して一般的に使用されているものをさらに含有していることにより、接着層の強度等を向上させることができる。これらの量は、ポリエーテル系重合体又はオレフィン系重合体100重量部に対し、プレポリマーが好ましくは2~50重量部、より好ましくは10~40重量部であり、硬化剤が好ましくは1~30重量部、より好ましくは5~20重量部である。

【0028】接着剤は、フィルムへの塗布時の粘度や、塗膜の膜厚等をコントロールするために、溶剤で希釈して使用してもよい。希釈に用いる溶剤としては、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも、2種以上を組み合わせて使用してもいずれでもよく、混合比率、希釈倍率等は、基材の種類や接着方法により適宜選択する。

【0029】本発明に用いる接着剤は、上記以外に、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの充填剤、(メタ)アクリルモノマーなどの反応性希釈剤、可塑剤、界面活性剤（レベリング剤）、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、脱水剤、接着剤付与剤、ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチルなど）、ハジキ改良剤、などの、接着剤に一般的に配合されている添加剤を含有していてもよい。

【0030】上記接着剤は、硬化剤の種類等により、常温で空気中の水分により硬化するものや加熱により硬化するものなどにできるが、保存安定性の観点から、オレフィン系重合体を含む主剤（A液）と、硬化剤を含む助剤（B液）とに分けた二液型にして使用するものが好ましい。

#### 【0031】偏光膜（B）

本発明に使用する偏光膜（B）は、偏光子としての機能を有するものであれば特に限定されない。例えば、ポリビニルアルコール（PVA）・ヨウ素系偏光膜、PVA系フィルムに二色性染料を吸着配向させた染料系偏光膜、また、PVA系フィルムより脱水反応を誘起させたり、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸反応により、ポリエンを形成させたポリエン系偏光膜、分子内にカチオン基を含有する変性PVAからなるPVA系フィルムの表面および/または内部に二色性染料を有する偏光膜などが挙げられるが、偏光膜の耐久性等の観点から、PVA・ヨウ素系偏光膜が好ましい。偏光膜の製造方法も特に限定されない。例えば、①PVA系フィルムを延伸後ヨウ素イオンを吸着させる方法、②PVA系フィルムを二色性染料による染色後延伸する方法、③PVA系フィルムを延伸後二色性染料で染色する方法、④二色性染料をPVA系フィルムに印刷後延伸する方法、⑤PVA系フ



フィルムを延伸後二色性染料を印刷する方法などの公知の方法が挙げられる。例えば、①の方法は、より詳細には、ヨウ素をヨウ化カリウム溶液に溶解してヨウ素イオンを作り、このイオンをPVAフィルムに吸着させて延伸し、次いで1～4%ホウ酸水溶液に浴温度30～40℃で浸漬して偏光膜を製造する。②の方法は、より詳細には、PVAフィルムを同様にホウ酸処理し、次いで一軸方向に3～7倍程度延伸し、0.05～5%の二色性染料水溶液に浴温度30～40℃で浸漬して染料を吸着させ、80～100℃で乾燥して熱固定して偏光膜を製造する。

【0032】本発明においては、脂環式構造含有重合体樹脂からなるフィルム(A)及び偏光膜(B)の少なくとも一方に上記接着剤を塗布し、次いで、接着剤塗布面を内側にして前記フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせ、更に加熱乾燥することにより積層体を得ることができる。前記接着剤は、フィルム(A)及び偏光膜(B)の両方に塗布してもよい。また、偏光膜(B)の両面にフィルム(A)を接着してもよく、その場合には、偏光膜の両面に前記接着剤を塗布してもよい。具体的には、(1)少なくともフィルム(A)又は偏光膜(B)のいずれか一方に接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、接着剤が乾燥しないうちにフィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせ、接着剤を乾燥(及び必要に応じて硬化)させて接着する方法、(2)少なくともフィルム(A)又は偏光膜(B)のいずれか一方に接着剤(溶剤を含んでもよい)を塗布し、接着層を半硬化状態(硬化してはいないが、乾燥している状態:所謂Bステージ状態)にした後、フィルム(A)と偏光膜(B)とを貼り合わせ、接着剤を硬化させて接着する方法(所謂、プリコート方法)などの方法を用いることができる。

【0033】(1)の方法は、接着剤が水分により常温硬化する場合、加熱により硬化する場合に用いることができ、(2)の方法は、接着剤が加熱により硬化する場合に用いることができる。接着剤の乾燥温度、硬化温度、それぞれの時間等は硬化剤の種類等により最適な範囲にする。また、フィルム(A)と偏光膜(B)は、貼り合わせた後、圧力をかけることにより接着層の厚みをコントロールするのが好ましい。

【0034】上記の方法により得られた本発明の積層体は、偏光機能を有するので、例えば、サングラス、カメラ用フィルター、スポーツゴーグル、照明用グローブ、自動車用防眩ヘッドライト、遮光ウィンドウガラス、光量調整フィルター、蛍光表示コントラスター、透光度連続変化板、顕微鏡用偏光フィルム等の広範な分野に利用することができる。さらに、本発明の積層体は、光学性能、耐久性に優れるために、特に液晶ディスプレイ(LCD)の偏光フィルム、偏光板に好適に使用することができる。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明について、製造例、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。これらの例において、[部]は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次の通りである。

【0036】(1)ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC法)により測定した。

(2)分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリイソブレン換算値として測定した。

(3)光学性能は以下の方法により評価した。脂環式構造含有重合体樹脂のフィルムと、染色処理されていないPVAフィルムとを接着剤により接着した試験片(積層フィルム)について下記の5種類の信頼性試験を順次に全て行った後に、積層フィルムの透明性、ヘイズの発生及び着色等の有無などを外観目視観察して評価した。

① 高温試験: 80℃、湿度50%、500時間

② 高温高湿度試験その1: 温度60℃、湿度90%、500時間

③ 高温高湿度試験その2: 温度80℃、湿度90%、100時間

④ 低温試験: -30℃、湿度10%、500時間

⑤ 耐水試験: 温度80℃、湿度90%にて、積層フィルム上にウェットティッシュを載せて30分放置する。

(4)耐久性は、(3)で信頼性試験を順次に全て行った積層フィルムを光学顕微鏡により観察し、接着層と両フィルムとの界面に、剥離、膨れ等の界面不良がないかを観察して評価した。

【0037】〔製造例1〕窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、8-メチルーテトラシクロ[4.4.0.12.5.17.10]-ドデカ-3-エン(以下、MTDと略記)200部と、六塩化タングステン(0.7%トルエン溶液)40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

【0038】次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒(日揮化学社製)5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、4時間反応させ、MTD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体(クラレ社製;セプトン2002)、及び酸化防止剤(チバスペシャリティ・ケミカル

ズ社製；イルガノックス1010）を、得られた溶液にそれぞれ添加して溶解させた（いずれも重合体100部あたり0.1部）。次いで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所製）を用いて除去しつつ水素化ポリマーを熔融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収した。この開環重合体水素化物の、重量平均分子量（Mw）は35,000、水素化率は9.9%、Tgは134℃であった。

【0039】〔実施例1〕製造例1で得られたペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて70℃で2時間乾燥して水分を除去した後、65mmφのスクリーを備えた樹脂熔融混練機を有するTダイ式フィルム熔融押し成形機を使用し、熔融樹脂温度220℃、Tダイの幅300mmの成形条件にて、厚さ50μmのフィルムを押し出し成形した。得られたフィルムを長さ方向300mmにカットし、両末端メチルジメトキシシリル変性ポリプロピレンオキサイド（サイリルSAT200：鐘淵化学工業製）100部と硬化剤（ジブチル錫アセテート：ネオスタンU-220：日東化学製）2部とを含有する接着剤をバーコーターで塗布し、次いで、上記フィルムの接着剤塗布面上に、同サイズで厚さ100μmの、未染色のPVA延伸フィルムを積層し、ロールで圧

着した後に、80℃、10分で加熱乾燥させて両フィルムを接着した。接着層の厚さは5μmであった。得られた積層フィルムについて上記信頼性試験を行い評価した。結果を表1に記載する。

【0040】〔実施例2〕接着剤として、両末端メチルジメトキシシリル変性ポリプロピレンオキサイドの一部アクリル変性物（サイリルMA440：鐘淵化学工業製）100部と硬化剤（ジブチル錫アセテート：ネオスタンU-220：日東化学製）2部とを含有する接着剤を使用した以外は、実施例1同様に積層フィルムを製造して評価した。結果を表1に記載する。

【0041】〔比較例1〕実施例1と同様の方法で得られたフィルムに、シリコン樹脂とエポキシ樹脂との混合物を主成分とする接着剤（セメダイン社製、スーパーX）をバーコーターを用いて厚さ20μmに塗布し、次いで、実施例1で用いたものと同様のPVAフィルムの片面に、上記接着層を介して前記フィルムを貼り付け、ロールで圧着した後に、80℃、10分間加熱乾燥して両フィルムを接着した。実施例1同様に評価した。結果を表1に記載した。

【0042】

【表1】

	樹脂	接着剤主成分	光学性能	耐久性
実施例1	ノルボルネン系重合体	両末端メチルジメトキシ変性ポリプロピレンオキサイド	透明性良好、ヘイズ・着色なし	界面の変化なし
実施例2	同上	両末端メチルジメトキシ変性ポリプロピレンオキサイドの一部アクリル変性物	同上	同上
比較例1	ノルボルネン系重合体	シリコン樹脂/エポキシ樹脂混合物	接着層が僅かに、ヘイズ有り	界面に僅かに膨れ発生

【0043】以上、表1によれば、末端にシリル基を有するポリプロピレンオキサイド系重合体を含む接着剤を用いてノルボルネン系重合体のフィルム（A）と偏光膜（B）とを接着した本発明の積層フィルム（実施例1及び実施例2）は、透明性が良好であり、ヘイズ及び着色等がなく、フィルム（A）及び偏光膜（B）と、接着層との界面には何らの変化も生じていないのに比較して、他の接着剤を用いてノルボルネン系重合体のフィルム

（A）と偏光膜（B）とを接着した積層フィルム（比較例1）は、接着層の部分に僅かにヘイズが発生し、フィルム（A）及び偏光膜（B）と、接着層との界面及び接着層と偏光膜（B）との界面に僅かに膨れが発生した。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、過酷な使用環境下での耐久性、及び光学性能の安定性に優れた偏光フィルムとして好適な積層体を得ることができる。

(8) 開2003-62943 (P2003-6/\*A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB11 BB22 BB43  
BB51 BC22 BC23 BC24  
4F100 AK02B AK02E AK03A AK03D  
AK03K AK21 AK54A AK54D  
AK54K AL06 AL08A AL08D  
AL09 BA05 BA06 BA10B  
BA10E CA02 CA06 EH46  
EJ42 GB90 JL11A JL11D  
JN10C